

Damazy Jerzy Tilgner i Kazimierz Müller

OBECNOŚĆ NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI
WSPÓŁRAKOTWÓRCZYCH W DYMIE WĘDZARNICZYM
(3,4-BENZOPIREN, 1, 2, 5, 6-DWUBENZOANTRACEN,
20-METYLOCHOLANTREN)

Katedra Technologii Produktów Zwierzęcych Politechniki Gdańskiej

Kierownik Katedry: prof. dr D. J. Tilgner

Wędzenie jako metoda utrwalania żywności było znane już w czasach starożytnych Egiptu⁶. Polega ono z jednej strony na odwodnieniu produktu wędzonego, a z drugiej na odkażającym działaniu produktów suchej destylacji drewna. Poza tym produkt wędzony nabiera specyficznej smakowości, której nie daje żadna inna metoda utrwalania.

Jednak mimo idącej w tysiące lat historii wędzarnictwa do niedawna nie zwracano większej uwagi na zdrowotność produktów wędzonych. Prace Potta¹², Yamagiwy i Ichikawy²², Tsutsuia¹⁸, Blocha i Dreifussa² oraz Cooka, Hewetta i Hiegera³, w których wymienieni wskazywali na kokancerogenne właściwości smoły węglowej, z której wyodrębnili szereg substancji wywołujących raka skóry, nie znalazły żadnego oddźwięku wśród technologów żywności. Z podobnym przyjęciem ze strony technologów spotkały się także prace Tworta i Fultona¹⁹ oraz Dickensa i Weil-Hubea⁷, w których wskazuje się na rakotwórcze właściwości smoły drzewnej.

Pierwsze badania nad współrakotwórczymi właściwościami dymu wędzarniczego przeprowadził P e t t e t¹¹, który na podstawie testu biologicznego stwierdził, że w dymie nie ma substancji zdolnych wywołać raka u myszy. Jednakże późniejsze nieco prace Sullmana i Sullmanowej¹⁶ wykazały, że smoła pochodząca z wędzarni wywołuje raka. W tym samym czasie, niezależnie od Sullmanów, Tilgner stawia hipotezę, w której mówi, że „przy dłuższym i regularnym spożywaniu produktów wędzonych mogą powstać chroniczne stany podrażnienia, mogące być powodem powstawania schorzeń cywilizacyjnych ludzkości“¹⁷. Dotychczas nie ma wprawdzie jeszcze bezpośredniego potwierdzenia tej hipotezy, jednak prace Sullmanów, Suli i Dobesa¹⁵, jak też

Berankowej i Suli¹ — acz pośrednio — zdają się dość jednoznacznie potwierdzać jej słusność.

Poniżej przedstawiono sprawozdanie z pierwszego etapu szerzej zaplanowanej pracy, której ostatecznym celem jest bezpośrednio **sprawdzenie hipotezy Tilgnera** i wyjaśnienie wpływu parametrów generacji dymu wędzarniczego na rodzaj i ilość zawartych w nim związków współrakotwórczych.

Celem niniejszego etapu było jakościowe i ilościowe oznaczenie 3, 4-benzopirenu, 1, 2, 5, 6-dwubenzontracenu i 20-metylocholantrenu w dymie wędzarniczym. Warto przy tym dodać, że dotychczas poznane prace nie ujmowały tego zagadnienia od strony ilościowej, ani też nie wzmiankowały o obecności 20-metylocholantrenu, a przecież istnieje potencjalna możliwość występowania tego związku w dymie.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

MATERIAŁ BADANY

D y m w ę d z a r n i c z y I. Dym z trocin dębowo-bukowych wytworzony w dymogeneratorze i pobierany z doświadczalnej wędzarni owiewowej typu „Torry“. Próbkę pobierano w odległości 50 cm za grzałkami. Generacja dymu przebiegała w warunkach możliwie stałych.

Średni skład dymu (Orsat) przedstawia się następująco: CO₂ — 0,8%, CO — 0,7%, O₂ — 19,3%, N₂ — 79,2%. Gęstość dymu, mierzona w gramach smoły całkowitej na 1 m³ dymu, wynosiła 0,769 g/m³.

D y m w ę d z a r n i c z y II. Dym z trocin dębowo-bukowych otrzymywany jak wyżej. Średni skład (Orsat) przedstawia się następująco: CO₂ — 1,0%, CO — 1,4%, O₂ — 18,6%, N₂ — 79,2%. Gęstość dymu, mierzona jak wyżej, wynosi 0,750 g/m³.

Powyższe dwie próby dymu odpowiadają przyjętym w praktyce wędzarniczej wymaganiom dla dobrego dymu wędzarniczego zarówno pod względem gęstości, jak i składu.

S m o ł a w ę d z a r n i c z a. Smoła została pobrana z ścian wędzarni doświadczalnej typu „Torry“, w której znajdowała się przez 10 miesięcy przeważnie w temperaturze pokojowej, bo tylko przez około 1/3 tego czasu (podczas wędzenia) poddana była temperaturze od 60 do 100° C. Konsystencja smoły półpłynna, mazista.

Ponieważ smoła wędzarnicza jest materiałem, którego analizę ze względu na obecność substancji współrakotwórczych wykonuje się na marginesie właściwego tematu, przeto nie podaje się pełnej charakterystyki chemicznej.

METODA

Stosowana w niniejszej pracy metoda jest adaptacją metody podanej przez Coopera⁴ oraz Wedgwooda i Coopera²⁰.

Dym pobierano z wędzarni, przepuszczając go przez układ pięciu płuczek do gazu umieszczonych w zimnej wodzie i szeregowo podłączonych do gazomierza sprężonego z pompą próżniową. Cztery płuczki zawierały po 150 ml chloroformu, natomiast piąta była pusta i służyła do chwytania par CHCl_3 .

Oznaczenie ilości smoły w dymie. Ilość smoły rozpuszczalnej w chloroformie oznaczono następująco: płuczki z roztworami chloroformowymi ogrzewano przez 30 minut na łaźni wodnej o temp. 50°C , po czym zlano roztwory przez sącdek zwilżony chloroformem do odważonej kolby płaskodennej z szlifem. Po oddestylowaniu chloroformu suszono pozostałą w kolbie substancję w temp. 105°C przez 30 minut. Po odważeniu i odjęciu tary otrzymywano ilość smoły rozpuszczalnej w chloroformie.

Ilość smoły całkowitej oznaczano jako sumę rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej w chloroformie smoły. Ostatnią znajdowano następująco: Po usunięciu z płuczek roztworów chloroformowych wkładano do nich sączki, przez które te roztwory uprzednio sączone i całość zalewano trzykrotnie 100 ml porcjami mieszaniny spirytus — benzen (1:1), każdym razem ogrzewając przez 30 minut na łaźni wodnej o temperaturze 50°C . Roztwory alkoholowo-benzenowe zlewano do osobnej, także odważonej, kolby płaskodennej z szlifem. Następnie wypłukano wszystkie płuczki 50 ml wyżej wymienionej mieszaniny i dodano popłuczyny do roztworu alkoholowo-benzenowego. Po oddestylowaniu rozpuszczalnika odważono kolbę i po odjęciu tary trzymano ilość smoły nierozpuszczalnej w chloroformie.

Przygotowanie roztworów do chromatografii. Osuszoną chloroformową frakcję smoły zalewano trzykrotnie 10 ml porcjami oczyszczonego eteru naftowego i odparowano do sucha w $t = 105^\circ\text{C}$. Potem ogrzewano ją przez 60 minut z 50 ml eteru naftowego pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej o $t = 50^\circ\text{C}$. Otrzymany roztwór — zależnie od potrzeby — albo bezpośrednio zagęszczano do objętości 5 ml, albo uzupełniano eterem naftowym do określonej objętości, z której pobierano tylko część do dalszego badania. W ostatnim wypadku dopiero tę część zagęszczano do objętości 5 ml.

Chromatograficzny rozdział składników smoły. Rozdział przeprowadzano na kolumnie wypełnionej tlenkiem glinu. Wysokość kolumny $h = 10\text{ cm}$, średnica $\phi = 13\text{ mm}$. Zagęszczone uprzednio eterowe roztwory wlewano na świeżo sporządzoną kolumnę.

Elucji dokonano 33 porcjami eteru naftowego po 4 ml każda. Odbierano frakcje 4 ml, które natychmiast zamykano w ampułkach.

Pomiar widma absorpcyjnego*. Pomiar widma absorpcyjnego przeprowadzono na spektrofotometrze „Unicam SP-500“ w zakresie od 2700 do 4100. Tam, gdzie spodziewano się ekstremum lub punktu przegięcia krzywej absorpcji dokonywano odczytów z dokładnością do 10 lub 20 Å, w pozostałych miejscach — co 50 Å. Wszystkie pomiary zostały wykonane przy szczelinie 0,2 mm.

Obliczenia. Obliczeń ilości (X) związków współrakotwórczych w dymie wędzarniczym dokonano w oparciu o metodę podaną przez Halletta, Hannana i Wellsa⁹, która bazuje na dwóch założeniach: a) badany roztwór spełnia prawo Lambert-Beera, b) krzywa pochłaniania wywoływana przez substancje towarzyszące ma lokalnie prostoliniowy przebieg. W wyliczeniach posługiwano się wzorem:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot \Sigma C_x}{b \cdot g} \quad (\text{I})$$

gdzie

a (ml) — objętość eterowego roztworu smolistych substancji dymu wędzarniczego,

b (ml) — ilość w/w roztworu pobrana do rozdziału na kolumnie,

V (ml) — objętość frakcji (eluatów) pobieranych z kolumny,

ΣC_x (γ/ml) — suma stężeń danej substancji współrakotwórczej w poszczególnych frakcjach,

g (g lub m^3) — naważka badanego materiału lub wyodrębnionej jego części,

X (γ/g lub γ/m^3) — ilość danego związku współrakotwórczego w badanym materiale lub wyodrębnionej jego części.

Wartości C_x wyliczono z następujących zależności:

1) dla 3, 4-benzopirenu:

$$C_x = \frac{0,5294 \cdot \log T_{288} - \log T_{296} + 0,4706 \cdot \log T_{305} + 0,0406}{0,0678} \quad (\text{II})$$

2) dla 1, 3, 5, 6-dwubenzoaantracenu:

$$C_x = \frac{0,5833 \cdot \log T_{280} - \log T_{285} + 0,4167 \cdot \log T_{292} + 0,00984}{0,04745} \quad (\text{III})$$

* Składamy wyrazy podziękowania za możliwość korzystania z spektrofotometru w Katedrze Technologii Rolnej Wyższej Szkoły Rolniczej w Poznaniu oraz za wskazówki techniczne udzielone przez doc. dr J. Pawełkiewicza.

Jak wspomniano w opisie metody, składniki dymu rozdzielano na kolumnie Al_2O_3 używając jako rozpuszczalnika oczyszczonego eteru naftowego. Wedgwood i Cooper^{4, 20, 21}, od których zapożyczono zasady-

Tabela 1

Obecność 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu

Materiał	Czynnik obecny w eluatach (Nr)	Ilość czynnika w smole całkowitej γ/g	Ilość czynnika w dymie γ/m^3
Dym I	10 do 15 włącznie	9,2	7,1
Dym II	6 do 16 włącznie 19 niepewny	9,4	7,1
Smoła wędzarnicza	9 do 16 włącznie	1,1	--

cze założenia metody, operując heksanem lub cykloheksanem jako rozpuszczalnikiem, uzyskiwali wyraźnie zdefiniowane frakcje już przy 30 elucjach. Wyniki podane w tabeli 1 i 2 mówią, że w naszym wypadku, przy stosowaniu eteru naftowego jako rozpuszczalnika, rozdział składni-

Tabela 2

Obecność 3, 4 -benzopirenu

Materiał	Czynnik obecny w eluatach (Nr)	Ilość czynnika w smole całkowitej γ/g	Ilość czynnika w dymie γ/m^3
Dym I	10 oraz 12 do 16 włącznie	7,9	6,1
Dym II	7 do 9 włącznie oraz 12 i 19 niepewne	6,8	5,1
Smoła wędzarnicza	8 i 9	0,3	—

ków jest bardzo słaby, co bardzo ujemnie odbija się na otrzymanych wynikach i nie pozwala oznaczyć współczynnika odnalezienia, który jest jednym z mierników dokładności metody analitycznej.

Z przyczyn odpowiedzialnych za tak słaby rozdział komponentów dymu, dwie wydają się być najbardziej prawdopodobne: 1) mało aktywny adsorbent, 2) nieodpowiednio dobrany rozpuszczalnik. Pierwszą należy

raczej wykluczyć ze względu na przeprowadzoną aktywację tlenku glinu. Pewne zastrzeżenie może budzić jedynie pH stosowanego absorbenta (5,3—6,0), co mogłoby spowodować słabą adsorpcję kwaśnych składników smoły. Jednak nawet w takim wypadku przy odpowiednim rozpuszczalniku powinny one być zlokalizowane w obrębie niewielkiej ilości frakcji. Natomiast krzywe absorpcji przemawiają za tym, że substancje zniekształcające widma szukanych związków współrakotwórczych, znajdują się prawie we wszystkich eluatach danej serii. Przeto wydaje się, że przypuszczenie iż winę za niedokładny rozdział ponosi rozpuszczalnik, jest bliższe prawdy.

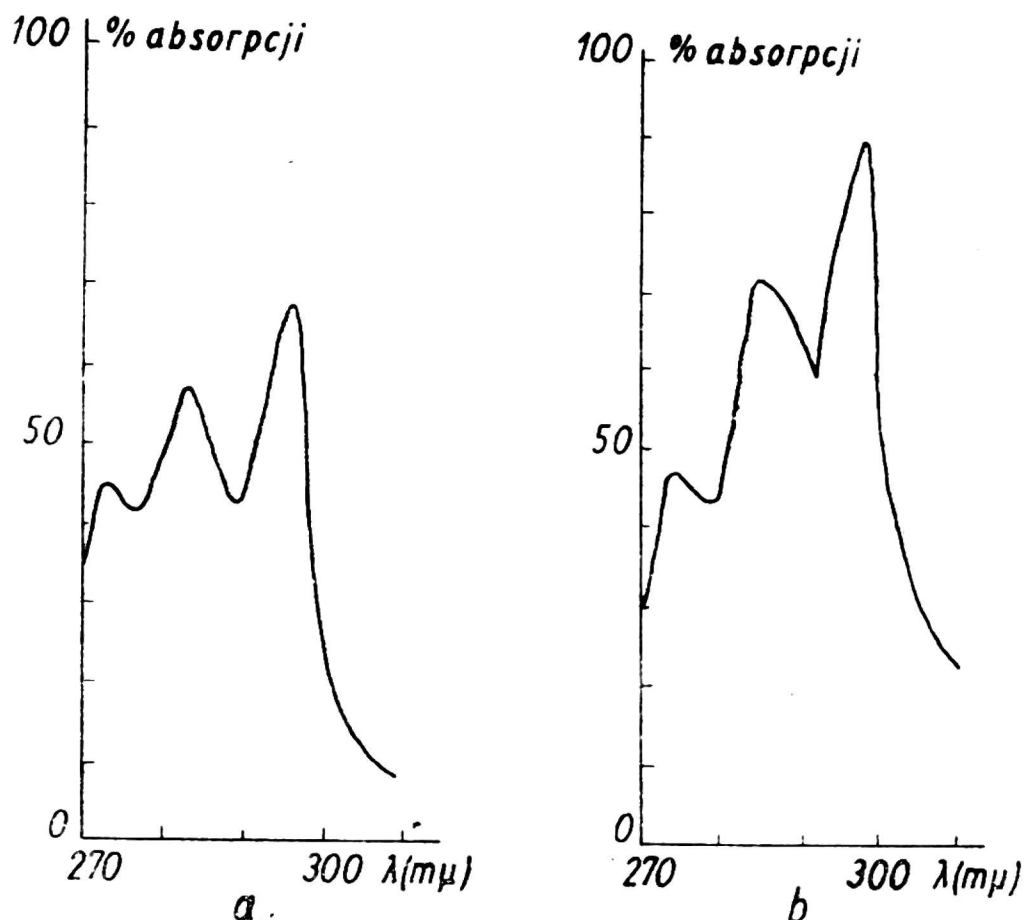
Z dalszych minusów eteru naftowego trzeba wymienić jego dużą lotność, co przy uwzględnieniu okoliczności, że jest on mieszaniną, stanowi duże niebezpieczeństwo w postaci stałej modyfikacji składu rozpuszczalnika. Wzgląd na powyższe każe limitować ilość i rodzaj maksimów absorpcji nadających się do ilościowego oznaczania szukanych związków. W konkretnych warunkach można było uwzględnić tylko te szczyty krzywej pochłaniania, które znajdują się w przedziale 2 700 do 3 000 Å. Dodatkowym czynnikiem, który skłania do takiego wniosku jest fakt, że krzywe absorpcji przy długościach fal powyżej 3 400 Å nie wykazują żadnych istotnych wzniesień, a te, które są w przedziale 3 000 do 3 400 Å są bardzo małe.

Niemożność uzyskania rozpuszczalników stosowanych przez W e d g w o o d a i C o o p e r a zmuszała nas do posługiwania się eterem naftowym, przy czym oparto się na założeniu, że rozpuszczalnik ten zawiera w swym składzie znaczny procent heksanu i tym samym może posiadać właściwości zbliżone do ostatniego.

Przebieg krzywej absorpcji w przedziale 270 do 310 m μ dla eterowych roztworów 3, 4-benzopirenu i 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu uwidocznił na wykresie 1.

Na tle powyższych rozważań podchodzi się bardzo krytycznie do przedstawionych w tabeli 1 i 2 wyników, tym bardziej, że — jak niżej podano — błąd metody jest bardzo duży. Tym niemniej można powiedzieć, że stosunkowo najłatwiej można stwierdzić obecność 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu, który posiada charakterystyczne maksimum przy $\lambda = 285$ m μ , potwierdzone prawie zawsze przez maksima przy 297, a zwłaszcza przy 317 i 332 m μ . Dlatego też wyniki przedstawione w tabeli 1 stanowią wyraźnie zwarte grupy eluatów, przeważnie od 9 do 16 włącznie. Nieco trudniej jest wykryć 3, 4-benzopiren, którego maksimum przy $\lambda = 296$ m μ może być maskowane przez pobliskie maksimum dwubenzoaantracenu. Nadto istnieje w badanym zakresie tylko jeden dodatkowy szczyt potwierdzający obecność tego związku. Tym niemniej tam, gdzie to drugie ma-

ksimum ($\lambda = 283 \text{ m}\mu$) się ujawnia, można bez większych zastrzeżeń wnioskować, że wymieniony węglowodór jest obecny. Odnośnie 20-metylocholantrenu nie można dać żadnej zdecydowanej odpowiedzi, bo jedyne ewentualnie obecne maksimum jest nie do odróżnienia od pobliskich



Wykres 1. Krzywe pochłaniania roztworu a) 3,4-benzopirenu, b) 1, 2, 3, 6-dwubenzoantracenu w eterze naftowym. Stężenie $5 \gamma \text{ ml}$

szczytów pochłaniania wywołanych obecnością benzopirenu i dwubenzoantracenu. Taki stan rzeczy na razie nie pozwala na bliższe ustosunkowanie się do kwestii obecności tego związku w dymie.

Przed omówieniem ilościowych danych niniejszej pracy, trzeba kilka słów poświęcić dokładności metody.

Ponieważ w konkretnym wypadku ze względu na liczne trudności i specyfikę pracy nie zdołano przeprowadzić takiej ilości analiz, która wystarczałaby do statystycznej oceny danych, przeto należy dokładność metody oceniać wielkością jej obiektywnego błędu względnego, którym jest stosunek różniczki wyrażenia I (patrz obliczenia) do jego wartości. Tabele 3 i 4 podają wyliczone wartości tych błędów dla poszczególnych oznaczeń.

Jak wynika z obu tabel, wartości błędu są dość znaczne, tzn., że dokładność metody w dotychczasowej jej wersji jest mała. Aczkolwiek

analiza spektralna jest w ogóle mniej dokładna od innych, np. analizy wagowej, to jednak nie można tym tylko tłumaczyć błędu związanego z opisaną w niniejszej pracy wersją metody oznaczania związków współrakotwórczych w dymie wędzarniczym.

Tabela 3

Obiektywny błąd względny przy oznaczaniu 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu

Material	Ogólny błąd metody %	Błąd popełniany na skutek niedokładności odczytu absorpcji (%)
Dym I	35,06	29,41
Dym II	60,60	54,38
Smoła wędzarnicza	46,57	37,55

Tabela 4

Obiektywny błąd względny przy oznaczaniu 3, 4-benzopirenu

Material	Ogólny błąd metody %	Błąd popełniany na skutek niedokładności odczytu absorpcji (%)
Dym I	24,76	19,11
Dym II	61,21	54,99
Smoła wędzarnicza	43,62	34,61

Blizsza analiza błędu wskazuje na to, że tak wielkie jego wartości są w głównej mierze skutkiem niedokładności odczytów wartości absorpcji (patrz kolumna 3 w tabelach 3 i 4), co z kolei spowodowane jest małym stężeniem substancji współrakotwórczych w poszczególnych frakcjach, wynikającym z znacznego ich rozmycia. Jak już poprzednio wykazano, rozmycie jest spowodowane niewłaściwym doбором rozpuszczalnika, zatem w ostatecznej instancji przyczyną niedokładności metody jest niewłaściwie dobrany rozpuszczalnik. Jeżeliby ilość frakcji zawierających dany związek rakotwórczy zmniejszyć do dwóch lub trzech, co jest możliwe do osiągnięcia przy właściwym rozpuszczalniku (p. W e d g w o o d i C o o p e r), to błąd względny metody zmalałby do około 5%. Wynika stąd nakaz zastąpienia eteru naftowego innym rozpuszczalnikiem, najlepiej heksanem.

Porównując ilości poszczególnych czynników współrakotwórczych w badanym materiale, można powiedzieć, że liczby uzyskane dla dymu I i II pokrywają się w granicach błędu metody, a zatem można przyjąć, ich stężenie w dymie jako średnią z podanych w tabelach 1 i 2 wartości, tym bardziej, że zarówno gęstość, jak też skład chemiczny (wg O r s a t a) dymów tylko nieznacznie się różniły. Wobec tego można uważać, że w 1 m³ przeciętnego dymu wędzarniczego jest średnio 5,6 γ 3, 4-benzopirenu i 7,1 γ 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu.

Od powyższych wartości znacznie odbiegają ilości w/w związków w smole wędzarniczej. Ponieważ różnice są tak wielkie, że nie można ich wytłumaczyć małą dokładnością metody, przeto należy przypuszczać, że

część szukanych substancji uległa utlenieniu, co miałoby pewne uzasadnienie w warunkach przechowywania smoły. Zebrane doświadczenia potwierdzają pogląd autorów, że ilość substancji kokancerogennych znajdujących się w smole pokrywającej ścianki wędzarni, nie jest miernikiem ich zawartości w dymie wędzarniczym, a tym samym także w produkcie wędzonym.

Wynikający z porównania w badanym materiale ilości benzopirenu z zawartością dwubenzoaantracenu wniossek, iż ostatniego jest więcej, należy tylko bardzo ostrożnie przyjmować, zważywszy co uprzednio powiedziano o metodzie.

Wyraźniej mniejsza ilość obu składników w smole niż w dymie nasuwa myśl, że dobierając odpowiednio parametry generacji dymu, można by zmniejszyć ilości znajdujących się w nim czynników współrakotwórczych do minimum, co zdaje się mieć pewne widoki powodzenia zwłaszcza przy zastosowaniu pola elektrycznego wysokiej częstotliwości⁵.

Usunięcie wymienionych substancji z dymu wędzarniczego byłoby bardzo pożądane, ponieważ ich ilość w produkcie wędzonym — jak wykazuje rachunek — jest prawdopodobnie dość znaczna. Przyjmując, że ilość fenoli w 1 kg uwędzonego śledzia jest 38,6 mg¹³, jak też biorąc pod uwagę, że stanowią one około $\frac{1}{20}$ smolistych substancji dymu²³, można wyliczyć, że w wędzonym śledziu jest przeciętnie: 3, 4-benzopirenu — 5,6 γ /kg i 7,2 γ /kg 1, 2, 5, 6-dwubenzoaantracenu. Na marginesie warto dodać, że 0,5 do 1,0 μ g 3, 4-benzopirenu wywołuje raka skóry u myszy⁴ oraz to, że wymienione dwa związki nie są prawdopodobnie jedynymi czynnikami współrakotwórczymi występującymi w dymie. Na uwagę zasługuje także fakt, że są one łatwiej chłonięte przez błonę śluzową jelita, niż przez skórę.

W świetle powyższego wydaje się, że można mieć pewne zastrzeżenia odnośnie zdrowotności produktów wędzonych, jednakże należy przy tym pamiętać, że: 1) do chwili uzyskania danych bezpośrednio potwierdzających hipotezę Tilgnera powyższe sugestie muszą pozostać w sferze mniej lub bardziej prawdopodobnych przypuszczeń, 2) powstanie nowotworu jest uwarunkowane całym kompleksem czynników⁸, oraz 3) ilość zachorowań na raka rośnie z każdym rokiem¹⁴.

Z rozległych międzynarodowych badań nad przyczynami wywołującymi i metodami zwalczania raka wynika, że ilość przyczyn podejrzanych o współdziałalność kancerogenną jest dość znaczna. Wg Międzynarodowego Związku Przeciwrakowego (1956) spośród produktów spożywczych podejrzane są: 1) materiały plastyczne stosowane jako opakowania artykułów spożywczych, 2) pochodne stilbenu, które często są stosowane jako barwniki (np. do mydeł), 3) antybiotyki i hormony stosowane w hodowli jako dodatek do karmy, 4) środki owadobójcze zawierające arsen;

5) niektóre parafiny, którymi nasycą się jednostkowe opakowania, np. do mleka, 6) nadmiernie spieczone pieczywo, przesterylizowane mięso (konserwy, mięso autoklawowane) itp., 7) beta-naftyloamina, stosowana często w szminkach i gumie do żucia.

Powyższy spis należy obecnie uzupełnić pozycją „produkty wędzone”. Ze względu na bardzo szeroki zakres powyższego spisu należy dążyć do jak najpełniejszego wyświetlenia wymienionych w nim środków i do ograniczenia ilości substancji współrakotwórczych w środkach spożywczych. Naszym zdaniem przez lepsze poznanie warunków pirolizy i wytwarzania dymu postępową technologią wędzarnictwa powinna znaleźć drogi do uzyskiwania wytworów odpowiadających najwyższym wymaganiom higieny żywienia.

WNIOSKI

1) W dwóch próbkach dymu wędzarniczego odpowiadającego składem i właściwościami wymaganiom przeciętnego dymu stwierdzono obecność 3, 4-benzopirenu i 1, 2, 5, 6-dwubenzoantracenu. Dotychczasowe wyniki nie pozwalają wyciągać żadnych wniosków odnośnie obecności 20-metylocholantrenu.

2) Można przyjąć, że w 1 m³ przeciętnego dymu wędzarniczego znajduje się średnio 5,6 γ 3, 4-benzopirenu i 7,1 γ 1, 2, 5, 6-dwubenzoantracenu.

3) W smole osiadającej na ściankach wędzarni jest około 14 razy mniej benzopirenu i około 9 razy mniej dwubenzoantracenu niż w przeciętnym dymie wędzarniczym. Przyczyną tego jest prawdopodobnie powolne utlenianie się składników smoły.

LITERATURA CYTOWANA

1. Z. Berankova, J. Sula: Cas. Lekarz. Cesk., 1953, t. 92, s. 195.
2. Bloch, Dreifuss: Schweiz. Med. Wochschr., 1921, t. 2, s. 1033.
3. Cook, Hewett, Hieger: J. Chem. Soc., 1933, s. 395.
4. R. L. Cooper: Analyst, 1954, t. 79, s. 573.
5. Danieckaja: Gigiena i sanit., 1954, s. 23.
6. Dawsen: J. Egypt. Archeol., t. 13, s. 40.
7. Dickens, Weil - Hube: Cancer Research, 1942, t. 2, s. 680.
8. J. Groniowski: Powstawanie nowotworów w świetle najnowszych badań biochemii. Lek. Inst. Nauk.-Wyd., Warszawa, 1948, s. 29 i 39.
9. Hazlett, Hannan, Wells: Anal. Chem., 1950, t. 22, s. 1132.
10. J. Janicki, J. Pawełekiewicz: Przemysł Chem., 1953, s. 385.
11. Pettet: Rept. Food Inv. Board, 1936, t. 4, s. 104.
12. Pott: Chirurgical Observations, 1775; cyt. Cook: Ber. Deut. Chem. Ges., 1936, t. 69, s. 38.

13. S. Rauszer: Praca dyplomowa Katedry Technologii Produktów Zwierzęcych Politechniki Gdańskiej, 1955.
14. Rocznik Statystyczny 1949, GUS, Warszawa, 1950, s. 245.
15. Sula, Dobes: Cas. Lekarů Cesk., 1951, t. 90, s. 985.
16. Sullman, Sullmanova: Cancer Research, 1946, t. 6, s. 366.
17. D. J. Tilgner: Technologia wędzenia ryb. Wyd. Min. Przemysłu i Handlu, Warszawa, 1947, s. 75.
18. Tsutsui: Gann, 1916, t. 12, s. 17; cyt. Cook: Ber. Deut. Chem. Ges., 1936, t. 69, s. 38.
19. T wort, Fulton; cyt. Gross: Chemie und Krebs. Verlag Chemie, Berlin, 1940, s. 107.
20. Wedgwood, Cooper: Analyst, 1953, t. 78, s. 170.
21. Wedgwood, Cooper: Analyst, 1954, t. 79, s. 163.
22. Yamagiwa, Ichikawa: Mitt. Med. Facultät, Kais. Univ. Tokyo, 1915, t. 15, s. 295; cyt. Cook, Hewett, Hieger: J. Chem. Soc., 1933, s. 395.
23. Z. K. Ziembra: Praca dyplomowa Katedry Technologii Produktów Zwierzęcych Politechniki Gdańskiej, 1955.

НАЛИЧИЕ НЕКОТОРЫХ ВЕЩЕСТВ, СПОСОБСТВУЮЩИХ ВОЗНИКНОВЕНИЮ РАКОВЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ, В КОПТИЛЬНОМ ДЫМЕ (3,4 — БЕНЗОПИРЕН, 1, 2, 5, 6 — ДВУБЕНЗОАНТРАЦЕН И 20-МЕТИЛОХОЛАНТРЕН)

Резюме

Проведены предварительные исследования на предмет наличия 3,4—бензопирена, 1, 2, 5, 6-двубензоантрацена и 20-метилохолантрена в дыме опытной коптильной установки типа „Тоггу“. Таким же исследованиям подвергнута была смола, покрывающая стены опытной коптильной установки, употребляемой в течение полугода для копчения горячим дымом.

Элементы дыма и смолы были разделены на колонне Al_2O_3 , при помощи нефтяного эфира. Идентификация и количественное означение было проведено при помощи спектрофотометра типа „Unicam SP-500“.

Полученные результаты позволяют предполагать что 1 м³ густого дыма, возникшего из твердой древесины (дуб, бук), содержит в среднем 5,6 γ 3,4-бензопирена и 7,1 γ 1, 2, 5, 6-двубензоантрацена. Нет данных подтверждающих наличие 20-метилохолантрена.

Авторы высказывают мнение, что модифицируя пиролиз и продукцию дыма, промысел копчения мяса и рыб может получать коптильный дым и копченые продукты отвечающие самым высоким требованиям гигиены питания.

THE PRESENCE OF COCANCEROGEN SUBSTANCES IN THE SMOKE OF A SMOKE-CURING KILN. (3, 4-BENZOPYRENE, 1, 2, 5, 6-DIBENZ- ANTHRACENE, AND 20-METHYLCHOLANTHRENE)

Summary

A preliminary research was made in order to verify the presence of 3,4-benzopyrene, 1,2,5,6-dibenzanthracene, and 20-methylcholanthrene in smoke samples from

a „Torry“ smoke-curing kiln of pilot size. Similar examinations were made on the tar covering the walls of the smoke-curing kiln after six months of experimental hot smoking procedure.

Components of the smoke and tar were fractioned on an Al_2O_3 column by means of petroleum ether as a solvent. Identification, and quantitative determination were performed with an „Unicam SP-500“ design spectrophotometer.

The results showed that 1 cbm of dense smoke from hard wood (oak and beech) within a temperature of 60—100° C. contains 5,6 γ of 3,4-benzpyrene, and 7,1 γ of 1,2,5,6-dibenzanthracene, whereas the presence of 20-methylcholanthrene could not be detected for certain.

The authors expressed the opinion, that by a directed change of pyrolysis and smoke production, the meat and fish smoking industry could obtain smoked products, which would fulfill the most rigid requirements of food hygiene.